

SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS ELETROCRÔMICOS E FLUORESCENTES DERIVADOS DE PIRROL E OLIGÔMEROS DE TIOFENO

DA SILVA, Ana Julia Cavalcante^{1D}; RIBEIRO, Adriana Santos^{2D}

¹ Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Programa de Pós-graduação em Materiais, Campus A. C. Simões, Maceió, Alagoas, ajcavalcante13@hotmail.com.

² Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Programa de Pós-graduação em Materiais, Campus A. C. Simões, Maceió, Alagoas, drisbeiro@gmail.com.

RESUMO

A copolimerização dos monômeros 2,2':5',2"-tertiofeno (TTF) e (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 1-(3-pirrolil)propila (DNBP) em diferentes proporções foi realizada com sucesso, através de técnicas eletroquímicas. Os copolímeros obtidos apresentaram propriedades otimizadas em comparação com os filmes dos polímeros precursores poli(TTF) e poli(DNBP). Os filmes de poli(TTF), poli(DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroeletroquímica e espectroscopia de fluorescência. A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que o copolímero poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 é promissor como material que possui propriedades eletrocrômicas e fluorescentes, podendo ser aplicado como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos, tais como dispositivos eletrocrômicos e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs).

PALAVRAS-CHAVE: copolimerização; eletrocromismo; fluorescência.

1. INTRODUÇÃO

Polímeros conjugados eletrocrômicos são de grande interesse devido à sua eficiência de coloração, tempos de resposta rápida, excelente processabilidade e baixo custo. Para polímeros conjugados, o eletrocromismo está relacionado aos processos de dopagem e desdopagem do polímero, que modifica a sua estrutura eletrônica, gerando novos estados eletrônicos no gap de energia, com consequente mudança de coloração.¹ Tais materiais eletrocrômicos possuem aplicação em dispositivos optoeletrônicos, tais como dispositivos eletrocrômicos e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs).^{2,3}

A copolimerização é uma das estratégias mais interessantes para controlar as propriedades eletrocrômicas e fluorescentes, pois pode resultar em uma combinação intermediária das propriedades de cada polímero utilizado, resultando em materiais com novas cores, diferentes daquelas encontradas nos polímeros precursores.^{4,5} A copolimerização de oligotiofenos é particularmente interessante, pois estes possuem propriedades ajustáveis que afetam o comportamento dos polímeros formados e podem ainda minimizar as interações estéricas entre a cadeia principal do polímero e os substituintes, melhorando assim o controle da regioregularidade.⁶

Neste trabalho, o oligotiofeno 2,2':5',2"-tertiofeno (TTF) foi copolimerizado eletroquimicamente em diferentes proporções com um derivado de pirrol já estudado pelo grupo anteriormente, o (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 1-(3-pirrolil)propila (DNBP), com o intuito de melhorar as propriedades dos monômeros de partida e também obter novos materiais com propriedades eletrocrômicas e fluorescentes. Os filmes dos copolímeros em diferentes proporções foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroeletroquímica e espectroscopia de fluorescência.

2. METODOLOGIA

Síntese eletroquímica do poli(TTF-co-DNBP):

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes dos copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) foram utilizadas soluções com diferentes proporções entre os comonômeros. Em um balão volumétrico de 5mL foram adicionados massas equivalentes de TTF e DNBP, cujas concentrações para cada uma das proporções a serem preparadas encontram-se descritas nas Tabela 1. Em seguida o volume final foi completado com uma solução de CH₃CN contendo 0,10 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito de suporte para cada uma das preparações.

Os filmes de poli(TTF-co-DNBP) foram depositados em ITO (*Indium Tin Oxide*, área = 1,0 cm², $R_s \leq 10 \Omega \text{ cm}$; Delta Technologies) através do método potenciodinâmico com velocidade de varredura (v) = 20 mV s⁻¹. Os filmes obtidos foram lavados com CH₃CN para remover excessos de eletrólito.

Tabela 1 - Concentrações dos monômeros de TTF e DNBP para as diferentes proporções utilizadas.

| Proporções | TTF (mol L ⁻¹) | DNBP (mol L ⁻¹) |
|------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1:1 | 0,01 | 0,01 |
| 1:3 | 0,0033 | 0,01 |
| 1:5 | 0,002 | 0,01 |
| 1:8 | 0,00125 | 0,01 |

Caracterização dos filmes de poli(TTF-co-DNBP):

Os filmes de poli(TTF-co-DNBP) em diferentes proporções foram caracterizados por FTIR, MEV, espectroeletróquímica e espectroscopia de fluorescência. Os espectros de infravermelho por reflectância difusa foram medidos em um espectrofotômetro Nicolet 510. As micrografias das superfícies dos filmes poliméricos foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6340F usando elétrons secundários. Já os espectros na região UV/visível/infravermelho próximo foram registrados em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett Packard 8453 acoplado a um computador. As espessuras dos filmes poliméricos depositados sobre ITO/vidro foram medidas em um perfilômetro AEP Technology modelo Nanomap-500LS 3D e os espectros de fluorescência foram obtidos em um espectrofotômetro de fluorescência FLS920 equipado com um monocromador TMS300, um sistema de detecção fótonmultiplicador de fótons S900 e um laser diodo pulsado EPL-375.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A espectroscopia de infravermelho confirmou a presença dos principais grupos funcionais dos homopolímeros poli(TTF) e poli(DNBP) nos copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) formados em todas as proporções. A morfologia do poli(TTF) apresenta uma superfície enrugada, enquanto que o filme de poli(DNBP) exibe uma superfície granulada. O filme de poli(TTF-co-DNBP) na proporção de 1:1 possui uma superfície enrugada, semelhante ao poli(TTF), já os filmes de copolímeros nas proporções 1:3 e 1:5 apresentam superfícies similares, onde pode-se notar que as morfologias irão adquirindo superfícies mais granuladas e menos enrugadas a medida que a proporção de poli(DNBP) aumenta. Esta diferença nas superfícies analisadas dos homopolímeros e dos copolímeros pode ser atribuída ao efeito da copolimerização.

Foram observadas mudanças reversíveis na coloração dos filmes durante a caracterização eletroquímica por voltametria cíclica em todos os copolímeros, onde os filmes de poli(TTF-co-DNBP) exibiram mudança de coloração entre o alaranjado no estado reduzido para marrom no estado oxidado. Essas mudanças são mais significativas nos filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 como mostrado nas coordenadas de cromaticidade xy CIE 1931 e pelos parâmetros eletrocromáticos.













A partir dos espectros dos filmes de poli(TTF), poli(DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções foi possível obter o valor do $\lambda_{\text{máx}}$ nos estados reduzido e oxidado, como apresentados na Tabela 1. A comparação dos valores de gap de energia (E_g) obtidos para o poli(TTF), os copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções e para o poli(DNBP) mostraram que a introdução do DNBP na cadeia do poli(TTF) conduziu a um valor intermediário no $\lambda_{\text{máx}}$ para os copolímeros.

Os filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 (espessura $1,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$) apresentaram eficiência coulômbica de aproximadamente 81%, contraste cromático da ordem de 48 % em $\lambda = 1065 \text{ nm}$ e eficiência eletrocromática na faixa de 180 C cm^{-2} com boa estabilidade até 700 ciclos de carga/descarga.

Os espectros de fluorescência mostram duas bandas de emissão em 466 e 495 nm para a solução do monômero TTF. Notou-se que houve um descolamento de tais bandas relacionadas ao monômero para 516 e 548 nm nos espectros das soluções de poli(TTF) e poli(TTF-co-DNBP) quando excitados em 450 nm. Como tal

deslocamento ocorreu para comprimentos de onda de mais baixa energia, pode-se dizer que houve um aumento da conjugação da cadeia polimérica. Porém, a intensidade da fotoluminescência diminui quando a proporção de TTF no copolímero é reduzida.

Tabela 2 - Propriedades ópticas e cores dos filmes de poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP).

| | λ (máx) | | Eg (eV) | Cores dos Filmes | |
|-----------------------|-----------------|-----------|---------|--|---|
| | 0,0 (V) | 0,5 (V) | | Reduzido | Oxidado |
| Poli(TTF) | 356 | 360, 895 | 1,95 |  |  |
| Poli(TTF-co-DNBP) 1:1 | 444 | 443, 1060 | 2,00 |  |  |
| Poli(TTF-co-DNBP) 1:3 | 450 | 439, 1060 | 2,05 |  |  |
| Poli(TTF-co-DNBP) 1:5 | 447 | 438, 1060 | 2,06 |  |  |
| Poli(TTF-co-DNBP) 1:8 | 448 | 435, 1060 | 2,05 |  |  |
| Poli(DNBP) | 350 | 460 | 2,38 |  |  |

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível obter copolímeros entre derivados de oligotiofeno TTF com o derivado de pirrol DNBP em diferentes proporções, através de polimerização eletroquímica pelo método potenciostático, onde foram obtidos filmes uniformes e aderentes ao substrato ITO. Tal copolimerização leva a uma interessante combinação das propriedades observadas nos homopolímeros, sendo ainda uma excelente ferramenta para o ajuste controlado da cor, tornando esses materiais promissores para aplicações em Dispositivos electrocrômicos e OLEDs.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, BRASKEM, FAPEAL e CTI Renato Archer.

5. REFERÊNCIAS

1. B. Wang; J. Zhao; R. Liu; J. Liu; Q. He *Sol. Ener. Mater. & Sol. Cells* 2011, 95, 1867.
2. R. J. Mortimer; A. L. Dyer; J. R. Reynolds *Displays* 2006, 27, 2.
3. M. S. Alsalhi; J. Alam; L. A. Dass; M. Raja *Int. J. Mol. Sci.* 2011, 12, 2036.
4. P. M. Beaujuge; J. R. Reynolds *Chemical Review* 2010, 110, 268.
5. U. Bulut; A. Cirpan *Synthetic Metals* 2005, 148, 65.
6. M. Jadamiec; M. Lapkowski; M. Matlengiewicz; A. Brembilla; B. Henry; L. Rodehüser *Elect. Acta* 2007, 52, 6146.